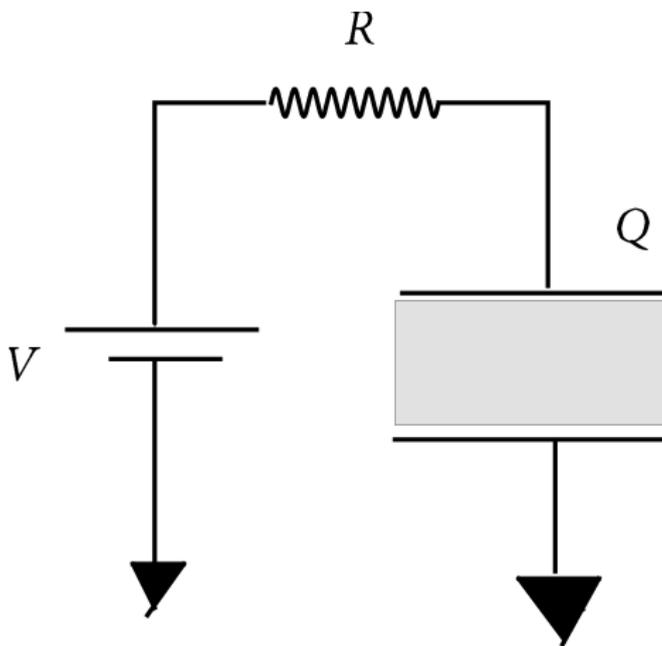
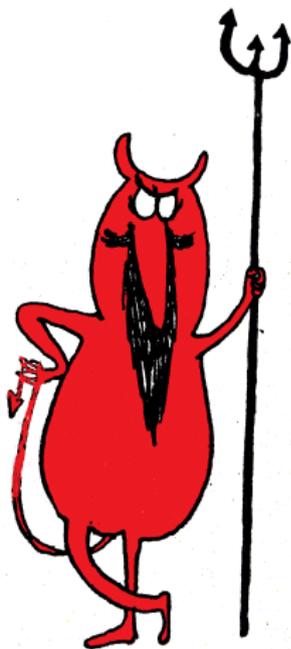


TERMODINAMICA DE MEDIOS DIELECTRICOS



REPASO DE FISICA 4

En termodinámica el estado del sistema se puede definir mediante un conjunto de variables *extensivas* $U, S, X^a \dots$. Las dos primeras, la *energía interna* U y la *entropía* S juegan un rol especial y pueden definirse para cualquier sistema (ya sea un átomo o el Universo). Las otras (volumen V , área A , longitud L , número de partículas N , masa M , carga Q , etc.) dependen del sistema en cuestión.

En una transformación infinitesimal reversible, las variaciones de estas cantidades están relacionadas linealmente

$$dU = TdS - W \quad (1)$$

donde

$$W = \sum_a x_a dX^a \quad (2)$$

es el *trabajo* realizado *por* el sistema, mientras que $Q = TdS$ es el *calor* absorbido.

Vemos que las variables del sistema *vienen de a pares*, porque cada variable extensiva tiene una variable *intensiva* conjugada

$S \leftrightarrow T$ (temperatura absoluta)

$V \leftrightarrow p$ (presión)

$N \leftrightarrow$ potencial químico

$L \leftrightarrow$ tensión

$A \leftrightarrow$ tensión superficial

$Q \leftrightarrow \Phi$

etc.

La variación de energía interna es (menos) el trabajo realizado adiabáticamente (o sea, a entropía constante)

$$dU_{S=\text{constante}} = -W \quad (3)$$

Pero si *no* estamos trabajando a entropía constante, la variación de energía interna *no* es (menos) el trabajo realizado. Por ejemplo, a temperatura constante

$$dU = TdS_{T=\text{constante}} - W \quad (4)$$

$$W = -(dU - TdS_{T=\text{constante}}) = -d(U - TS) \equiv -dF \quad (5)$$

donde F es la *energía libre*.

La variación de energía interna es el calor absorbido cuando las otras variables extensivas permanecen constantes. Por ejemplo, si la única variable extensiva es $X^1 = \mathbf{V}$ (conjugada a $x_1 = p$)

$$dU_{d\mathbf{V}=0} = TdS = Q \quad (6)$$

Pero si *no* estamos trabajando a volumen constante, sino a presión constante, la variación de energía interna *no* es el calor absorbido.

$$dU = Q - pd\mathbf{V}_{p=\text{constante}} \quad (7)$$

$$Q = (dU + pd\mathbf{V}_{p=\text{constante}}) = d(U + p\mathbf{V}) \equiv dH \quad (8)$$

donde H es la *entalpía*.

Físicamente, TdS es el calor suministrado por el baño térmico que mantiene constante la temperatura del sistema.
Análogamente, $-pdV$ es el trabajo realizado por el ambiente que mantiene constante la presión.

Matemáticamente, las transformaciones $U \rightarrow F$ o $U \rightarrow H$ son *transformaciones de Legendre*

Cuando decimos que un sistema está en *equilibrio térmico* **renunciamos** a conocer el estado del sistema (porque el sistema está en contacto con un baño térmico y no podemos controlar la transferencia de calor entre sistema y baño). Pero sabemos que los distintos estados del sistema tiene una densidad de probabilidad definida

$$P(X^a) \propto e^{-F/k_B T} \quad (9)$$

donde $k_B \approx 10^{-23} JK^{-1}$ es la *constante de Boltzmann*.

Se deduce que

- ▶ El estado más probable es el estado de equilibrio, que es el mínimo absoluto de F
- ▶ Si las fluctuaciones respecto del estado de equilibrio (digamos, $X^a = 0$) son pequeñas, podemos aproximar P por una gaussiana

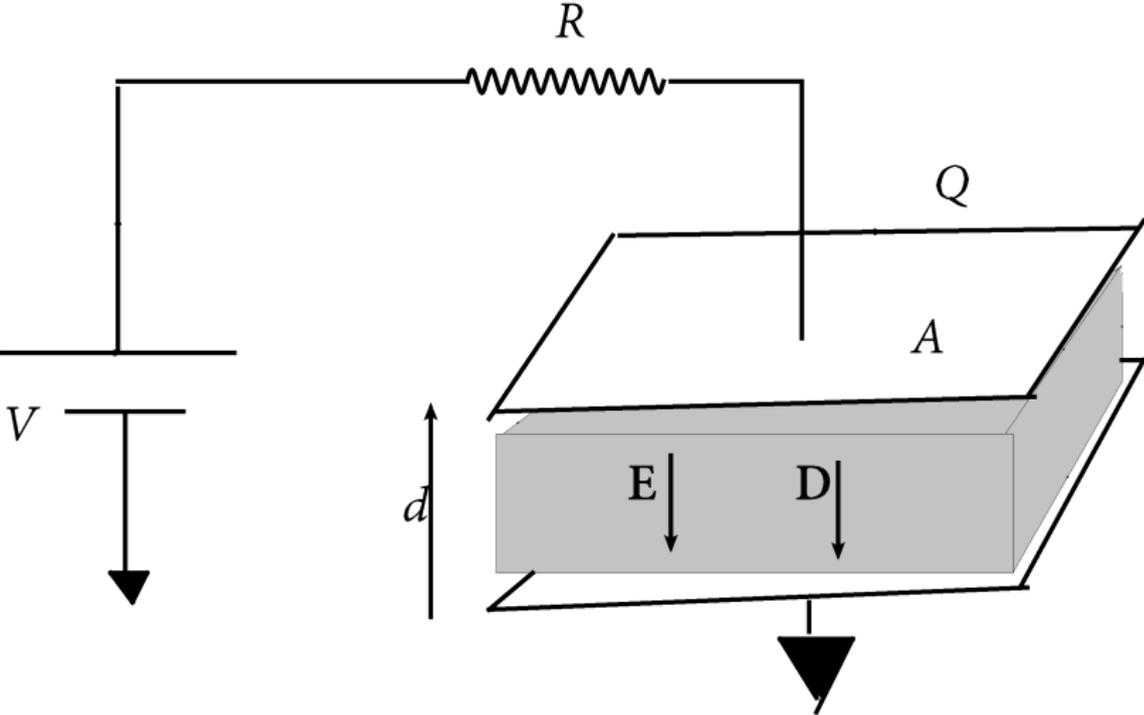
$$P \approx \exp \left(-\frac{1}{2k_B T} \frac{\partial^2 F}{\partial X^a \partial X^b} X^a X^b \right) \quad (10)$$

en particular, la matriz

$$\frac{\partial^2 F}{\partial X^a \partial X^b} \quad (11)$$

debe ser definida positiva

REPASO DE FISICA 3



$$Q = \frac{AD}{4\pi} \quad (12)$$

$$V = Ed = \frac{dD}{\epsilon} \quad (13)$$

Eliminando D

$$Q = CV \quad (14)$$

$$C = \frac{\epsilon A}{4\pi d} \quad (15)$$

TERMODINAMICA DEL CAPACITOR

Consideremos primero el capacitor aislado. Cuando variamos la carga de la placa positiva en dQ (a entropía constante) la energía varía en

$$dU = VdQ \quad (16)$$

Usando que $V = Q/C$ integramos

$$U = U_0(S, X^a) + \frac{Q^2}{2C} \quad (17)$$

Por ejemplo, la fuerza entre placas es

$$\mathcal{F} = -\frac{\partial U}{\partial d} = -\frac{1}{2}Q^2 \frac{\partial}{\partial d} \frac{1}{C} = -2\pi \frac{Q^2}{\epsilon A} \quad (18)$$

y es atractiva.

Si el capacitor está a temperatura constante, el *potencial termodinámico* relevante ya no es más la energía interna sino la energía libre

$$F = U - TS = U_0 - TS + \frac{Q^2}{2C} = F_0 + \frac{Q^2}{2C} \quad (19)$$

Nuevamente

$$\mathcal{F} = -\frac{\partial F}{\partial d} = -\frac{1}{2}Q^2 \frac{\partial}{\partial d} \frac{1}{C} = -2\pi \frac{Q^2}{\epsilon A} \quad (20)$$

Incidentalmente, la condición de *estabilidad termodinámica*

$$\frac{\partial^2 F}{\partial Q^2} \geq 0 \quad (21)$$

implica que $\epsilon > 0$.

Si el capacitor está conectado a la batería, no basta con reemplazar $Q = CV$ antes de derivar (lo cual da un resultado absurdo). Es necesario primero introducir una nueva energía libre \tilde{F} que es la transformada de Legendre de F

$$\tilde{F}(T, X^a, V) = F(T, X^a, Q) - QV \quad (22)$$

donde $Q = CV$, o sea

$$\tilde{F}(T, X^a, V) = F_0(T, X^a) - \frac{1}{2}CV^2 \quad (23)$$

de modo que

$$\mathcal{F} = -\frac{\partial \tilde{F}}{\partial d} = \frac{1}{2}V^2 \frac{\partial}{\partial d} C = -\frac{\epsilon AV^2}{8\pi d^2} = -2\pi \frac{Q^2}{\epsilon A} \quad (24)$$

como debe ser.

Para el capacitor aislado, observamos que

$$F[\epsilon] - F[\epsilon = 1] = 2\pi d \frac{Q^2}{A} \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right) \quad (25)$$

Como introducir un dieléctrico efectivamente disminuye la energía libre, debe ser no sólo $\epsilon > 0$, sino $\epsilon \geq 1$.

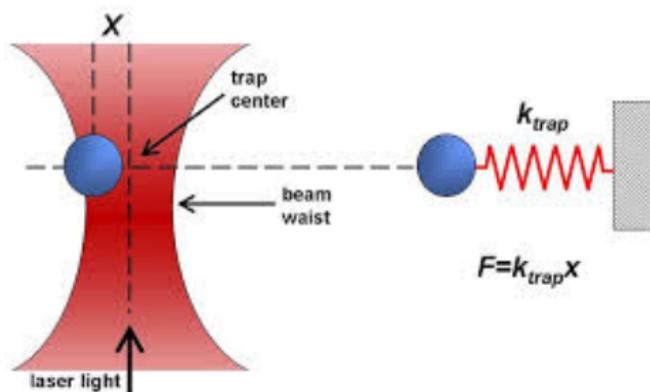


Figura: Pinza óptica

Además, vemos que

$$\frac{Q^2}{2C} = \frac{1}{2}QV = \frac{1}{8\pi}DE\mathbf{V} = \frac{1}{8\pi} \int d^3x DE \quad (26)$$

No tiene mucho sentido preguntarse si la energía reside en las placas, en el dieléctrico o en los campos: la energía pertenece a todo el sistema acoplado.

Sin embargo, podemos comparar la energía en presencia del dieléctrico con la energía en ausencia. En este caso, el campo \mathbf{D} representa efectivamente el campo en ausencia de dieléctrico, de modo que

$$F[\epsilon] - F[\epsilon = 1] = \frac{1}{8\pi} \int d^3x \left(DE - D^2 \right) \quad (27)$$

pero $D = E + 4\pi P$, y

$$F[\epsilon] - F[\epsilon = 1] = -\frac{1}{2} \int d^3x DP \quad (28)$$

TERMODINAMICA DE DIELECTRICOS

Ahora vamos a generalizar las relaciones que hemos encontrado para un capacitor, al caso general en el que sólo asumimos las leyes de Maxwell

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{D} &= 4\pi\rho \\ \nabla \times \mathbf{E} &= 0\end{aligned}\tag{29}$$

y la existencia de una relación constitutiva $\mathbf{D} = \mathbf{D}(\mathbf{E})$. Las relaciones termodinámicas son especialmente simples para un dieléctrico lineal e isótropo, donde $\mathbf{D} = \epsilon\mathbf{E}$. ϵ no es necesariamente homogéneo.

Observamos que la segunda ecuación de Maxwell implica la existencia de un potencial $\mathbf{E} = -\nabla\phi$.

Empecemos considerando una transformación en que alteramos la distribución de cargas libres,

$$\rho(\mathbf{x}) \rightarrow \rho(\mathbf{x}) + d\rho(\mathbf{x}) \quad (30)$$

La energía del sistema cambia en

$$dU = \int d^3x \Phi(\mathbf{x}) d\rho(\mathbf{x}) \quad (31)$$

pero $d\rho(\mathbf{x}) = \nabla \cdot d\mathbf{D}/4\pi$, e integrando por partes

$$dU = -\frac{1}{4\pi} \int d^3x \nabla\Phi(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{D}(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi} \int d^3x \mathbf{E}d\mathbf{D} \quad (32)$$

Si el medio es lineal e isótropo resulta

$$dU = \int \frac{d^3x}{8\pi\epsilon} dD^2 \quad (33)$$

e integrando

$$U = U_0 + \int \frac{d^3x}{8\pi\epsilon} D^2 = U_0 + \int \frac{d^3x}{8\pi} \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} \quad (34)$$

Para la energía libre encontramos las relaciones análogas

$$dF = \frac{1}{4\pi} \int d^3x \mathbf{E} d\mathbf{D}$$
$$F(T, X^a, \mathbf{D}) = F_0(T, X^a) + \int \frac{d^3x}{8\pi} \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} \quad (35)$$

Si queremos considerar los potenciales como variables independientes, debemos realizar una transformación de Legendre

$$F \rightarrow \tilde{F} = F - \int d^3x \Phi(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}) \quad (36)$$

Entonces

$$d\tilde{F} = - \int d^3x \rho(\mathbf{x}) d\Phi(\mathbf{x}) \quad (37)$$

Usando que $\rho = \nabla \cdot \mathbf{D}/4\pi$ y el teorema de Gauss

$$d\tilde{F} = -\frac{1}{4\pi} \int d^3x \mathbf{D} \cdot d\mathbf{E} \quad (38)$$

Si el medio es lineal e isótropo podemos integrar

$$\tilde{F}(T, X^a, \mathbf{E}) = F_0(T, X^a) - \int \frac{d^3x}{8\pi} \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} \quad (39)$$

La estabilidad termodinámica requiere $\epsilon > 0$.

Si realizamos una transformación termodinámica en que varía ϵ , entonces

$$\begin{aligned} dF &= \frac{1}{8\pi} \int d^3x d\frac{D^2}{\epsilon} \\ &= \frac{1}{4\pi} \int d^3x \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} - \frac{1}{8\pi} \int d^3x E^2 d\epsilon \quad (40) \end{aligned}$$

Usando que $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$, el teorema de Gauss, y que $\nabla \cdot d\mathbf{D} = 0$, se ve que el primer término se anula.

Dado que introducir un dieléctrico disminuye la energía libre, debe ser $\epsilon \geq 1$

Ahora queremos comparar la energía libre F con dieléctrico con la energía libre F' sin dieléctrico.

El campo \mathbf{E}' en ausencia de dieléctrico no guarda ninguna relación obvia ni con \mathbf{E} ni con \mathbf{D} , excepto que

$$\nabla \cdot \mathbf{E}' = 4\pi\rho = \nabla \cdot \mathbf{D} \quad (41)$$

Por otro lado

$$\nabla \times \mathbf{E}' = 0 \quad (42)$$

por lo cual \mathbf{E}' deriva de un potencial, $\mathbf{E}' = -\nabla\Phi'$.

Ante una modificación en las cargas libres

$$dF - dF' = \frac{1}{4\pi} \int d^3x [\mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} - \mathbf{E}' \cdot d\mathbf{E}'] \quad (43)$$

Queremos demostrar que

$$\begin{aligned} dF - dF' &= -\frac{1}{4\pi} \int d^3x (\mathbf{D} - \mathbf{E}) \cdot d\mathbf{E}' \\ &= -\int d^3x \mathbf{P} \cdot d\mathbf{E}' \end{aligned} \quad (44)$$

Si la susceptibilidad es pequeña, vale que $\mathbf{P} = \chi_e \mathbf{E} \approx \chi_e \mathbf{E}'$.
Entonces podemos integrar

$$F - F' = -\frac{1}{2} \int d^3x \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}' \quad (45)$$

DEMOSTRACION DE LA ECUACION (44)

Combinando las ecuaciones (43) y (44) tenemos

$$\begin{aligned}dF - dF' &= - \int d^3x \mathbf{P} \cdot d\mathbf{E}' + \frac{1}{4\pi} \int d^3x (\mathbf{D} - \mathbf{E}) \cdot d\mathbf{E}' \\+ \frac{1}{4\pi} \int d^3x [\mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} - \mathbf{E}' \cdot d\mathbf{E}'] \\&= - \int d^3x \mathbf{P} \cdot d\mathbf{E}' \\+ \frac{1}{4\pi} \int d^3x \mathbf{E} \cdot (d\mathbf{D} - d\mathbf{E}') + \frac{1}{4\pi} \int d^3x (\mathbf{D} - \mathbf{E}') \cdot d\mathbf{E}'\end{aligned}\tag{46}$$

La última línea se anula idénticamente. Para verlo, en el primer término usamos que $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$ y $\nabla \cdot (d\mathbf{D} - d\mathbf{E}') = 0$; en el segundo, que $d\mathbf{E}' = -\nabla d\Phi'$ y $\nabla \cdot (\mathbf{D} - \mathbf{E}') = 0$ (y en ambos, el teorema de Gauss).

Todos los argumentos que hemos usado para la energía libre F los podemos aplicar igualmente a la energía libre *de Gibbs*

$$G = F + pV \quad (47)$$

G es función de la temperatura T y la presión p , y satisface las ecuaciones

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial p} &= V \\ \frac{\partial G}{\partial T} &= -S \end{aligned} \quad (48)$$

CREASE O NO

En presencia de un campo,

$$G(T, p, \mathbf{D}) = G_0(T, p) + \frac{1}{8\pi} \int d^3x E'^2 - \frac{1}{2} \int d^3x \chi_e(T, p) E'^2 \quad (49)$$

Por lo tanto, al encender un campo cambia el volumen del dieléctrico (asumimos que todo es homogéneo)

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}' - \frac{1}{2} \left[\frac{\partial}{\partial p} (\mathbf{V}' \chi_e(T, p)) \right] E'^2 \quad (50)$$

y el dieléctrico absorbe o emite calor

$$Q = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial}{\partial T} (\mathbf{V}' \chi_e(T, p)) \right] E'^2 \quad (51)$$

MAXWELL VS. MAXWELL!



Consideramos un campo \mathbf{D} arbitrario. En presencia de este campo, la energía libre

$$F(T, X^a, \mathbf{D}) = F_0(T, X^a) + \frac{1}{8\pi} \int d^3x \frac{D^2}{\epsilon} \quad (52)$$

La configuración de equilibrio es la que realice el mínimo de F , sujeta al vínculo

$$\frac{1}{4\pi} \nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (53)$$

Por la presencia del vínculo, no podemos variar F dada por la ecuación (52) directamente. En cambio, introducimos un multiplicador de Lagrange $\Phi(\mathbf{x})$ asociado al vínculo en cada punto del espacio, y minimizamos

$$F_L(T, X^a, \mathbf{D}, \Phi) = F_0(T, X^a) + \frac{1}{8\pi} \int d^3x \frac{D^2}{\epsilon} - \int d^3x \Phi \left[\frac{1}{4\pi} \nabla \cdot \mathbf{D} - \rho \right] \quad (54)$$

donde ahora sí podemos variar \mathbf{D} y Φ independientemente.

La variación respecto de Φ reproduce el vínculo ec. (53), y la variación respecto a \mathbf{D} da

$$\frac{1}{4\pi} \left[\frac{\mathbf{D}}{\epsilon} + \nabla\Phi \right] = 0 \quad (55)$$

Pero $\mathbf{D}/\epsilon = \mathbf{E}$, por lo tanto

$$\mathbf{E} = -\nabla\Phi, \quad (56)$$

y en particular

$$\nabla \times \mathbf{E} = 0 \quad (57)$$

**EL EQUILIBRIO TERMODINAMICO IMPLICA LAS
ECUACIONES DE MAXWELL!**

La clase que viene repasaremos los puntos principales del capítulo 5 del Jackson